

## ЗАТУХАНИЕ ПОПЕРЕЧНОЙ ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ВУЛКАНИЗОВАННОМ ПОЛИИЗОПРЕНОВОМ КАУЧУКЕ

**Федотов В. Д., Чернов В. М., Вольфсон С. И.**

В последнее время появился ряд работ, в которых поведение сигналов ЯМР в полимерах выше температуры стеклования или плавления объясняется с точки зрения «твёрдотельных» эффектов [1–3]. Суть этого подхода заключается в следующем: в полимерах выше температуры стеклования могут реализоваться два типа движения — быстрое анизотропное и медленное изотропное. Быстрое движение из-за анизотропии не может полностью усреднить диполь-дипольное взаимодействие, тогда как медленное до конца усредняет оставшуюся часть этого взаимодействия. Анизотропия быстрого движения, а следовательно, и величина неусредненного диполь-дипольного взаимодействия обусловлены наличием дополнительных сил, накладываемых на полимерные цепи со стороны сетки зацеплений (физических узлов) или со стороны сетки химических поперечных связей.

В работах [4–6] установлены связи параметров сигналов ЯМР с характеристиками молекулярных процессов, осуществляемых в полимерных системах, и, следовательно, появляется возможность из данных по ЯМР получать информацию о параметрах физических и химических сеток.

В данной работе делается попытка на основании формализма, развитого в работах [5, 6], проанализировать формы затухания поперечной намагниченности в спищих каучуках и получить информацию о молекулярных параметрах сетки химических сшивок.

Эксперименты по изучению формы затухания поперечной намагниченности проводили на импульсном ЯМР-релаксометре [7], работающем на частоте резонанса протонов  $21,5 \text{ МГц}$  в интервале температур от  $20$  до  $140^\circ$ . Для измерения затухания поперечной намагниченности применяли многоимпульсную последовательность Карра-Парселя в модификации, описанной в работе [3]. В качестве исходного образца использовали промышленный полиизопреновый каучук СКИ-3 (97% 1,4-звеньев,  $M_n = 7 \cdot 10^6$ ). Вулканизацию проводили серой в течение 20 мин. при  $133^\circ$  в присутствии алтакса (0,3 мол.%) и дифенилгуанидина (0,5 мол.%). Концентрация  $n_1$  серы в образцах 1–3 равнялась 2, 4 и 6 мол. % соответственно. Для образца 3 концентрация цепей сетки, заключенных между узлами ( $c = 0,13 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$ ), была определена методом, описанным в [8].

На рис. 1 представлены типичные затухания поперечной намагниченности, наблюдавшиеся в спищих системах. Видно, что форма затухания поперечной намагниченности в вулканизованных системах подобна затуханию поперечной намагниченности в чистом каучуке и при температурах выше  $40^\circ$  двухкомпонентна. При этом форма длинной компоненты близка к экспоненциальному, а короткой — к гауссовой. Для анализа экспериментальных кривых используем выражение (6) работы [6], полученное при допущении, что релаксация в каучуках описывается локальными полями, флуктуации которых представляют собой гауссов-марковский процесс.

В нашем случае, когда время корреляции медленного движения очень велико, о чем свидетельствует гауссова форма короткой компоненты затухания поперечной намагниченности, а время корреляции быстрого движения достаточно мало (экспоненциальность длинной компоненты), выражение для затухания поперечной намагниченности может быть записано в простом виде

$$A(t) = P_a \exp(-t/T_2) + P_b \exp\left(-\frac{1}{2} q \overline{\Delta \omega_0^2} t^2 - t/T_2\right), \quad (1)$$

где  $\overline{\Delta \omega_0^2}$  — второй момент твердой решетки, измеренный ниже температуры стеклования;  $q \overline{\Delta \omega_0^2}$  — неусредненная быстрым движением часть вто-

рого момента, причем  $q \ll 1$ ;  $T_2$  — время спин-спиновой релаксации, обусловленной быстрым движением;  $P_a$  и  $P_b$  — относительное количество «свободных» цепей полимера и цепей, находящихся под влиянием физической или химической сетки соответственно.

Анализируя экспериментальные кривые с помощью выражения (1), легко получить параметры затухания поперечной намагниченности. В данной работе рассмотрим только поведение параметров  $q\overline{\Delta\omega_0^2}$  и  $P_b$  как непосредственно несущих информацию о сетке.

На рис. 2, а представлены температурные зависимости величины  $q\overline{\Delta\omega_0^2}$ . Видно, что величина неусредненного взаимодействия в исходном образце довольно быстро уменьшается с ростом температуры, тогда как при введении спивок в систему это уменьшение замедляется и в образце 3 величина  $q\overline{\Delta\omega_0^2}$  выше  $60^\circ$  остается почти постоянной. Подобная зависи-

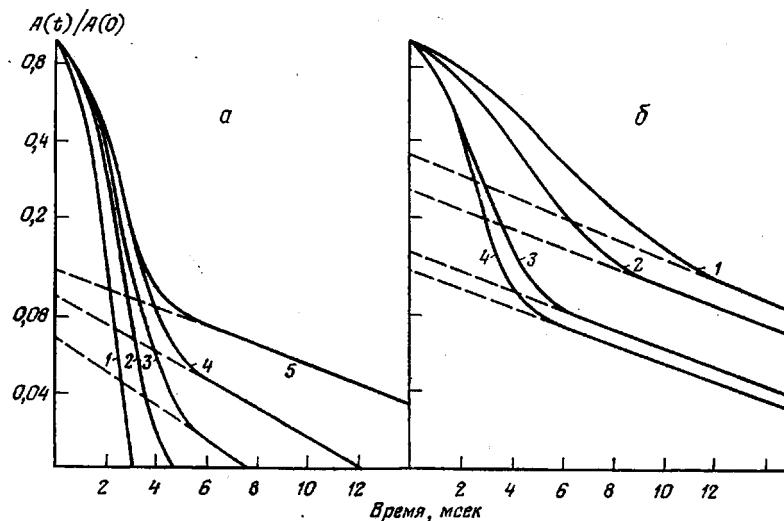


Рис. 1. Типичные затухания поперечной намагниченности в вулканизованном каучуке:

а — образец 3, Т, °С: 20 (1), 40 (2), 60 (3), 100 (4), 140 (5); б — СНИ-3 (1), образец 1 (2), 2 (3), 3 (4); 140°

мость времен спин-спиновой релаксации была обнаружена в спицах полистиролах и полиоксиэтиленах [5, 9].

Следует отметить, что при низких температурах величина  $q\overline{\Delta\omega_0^2}$  не зависит от концентрации серы, тогда как при  $140^\circ$  эта зависимость довольно сильна. Из этого следует, что при низких температурах основным фактором, определяющим величину неусредненного взаимодействия, является сетка зацеплений, а при росте температуры все большую роль играют химические спивки, хотя даже при  $140^\circ$  пренебрегать влиянием физических узлов нельзя.

Уменьшение влияния физической сетки при высоких температурах скорее всего объясняется «плавлением» наиболее слабых физических связей и появлением «проскальзований» в зацеплениях. К такому же выводу можно прийти при рассмотрении температурных зависимостей величин  $P_b$  (рис. 3). Из рисунка видно, что количество полимерных цепей, находящихся под влиянием сеток, с ростом температуры в исходном образце уменьшается в полтора раза, тогда как в образцах 2 и 3 уменьшение происходит всего лишь на 5 %. Отсюда напрашивается вывод о том, что химическая сетка стабилизирует физическую, а при высоких температурах компенсирует «плавление» части физических узлов.

Для получения информации о молекулярных параметрах химической сетки воспользуемся результатами работы [5], в которой получено выражение, связывающее величину неусредненного диполь-дипольного взаимодействия с параметрами сетки

$$q \overline{\Delta \omega_0^2} = \overline{\Delta \omega_0^2} \left( \frac{3}{5} \frac{1}{Z} \right)^2, \quad (2)$$

где  $Z$  – число свободносочлененных жестких сегментов, находящихся между узлами химической сетки.

Так как в экспериментально определяемую величину  $q\overline{\Delta \omega_0^2}$  дают вклад оба типа сеток, то необходимо из нее выделить часть, определяемую толь-

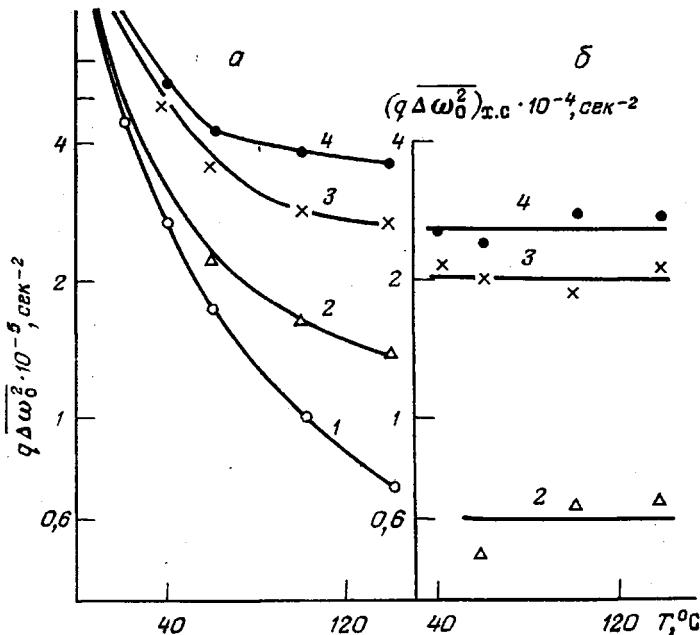


Рис. 2. Температурные зависимости неусредняемой части второго момента  $q\overline{\Delta \omega_0^2}$  (а);  $(q\overline{\Delta \omega_0^2})_{x.c}$  (б). Здесь и на рис. 3 обозначения кривых те же, что и на рис. 1, б

ко химической сеткой. Если допустить аддитивность действия обоих типов сеток, то величина неусредненной из-за действия химической сетки части второго момента может быть выражена следующим образом:

$$(q\overline{\Delta \omega_0^2})_{x.c} = q\overline{\Delta \omega_0^2} - (q\overline{\Delta \omega_0^2})_{\phi.c}, \quad (3)$$

где  $(q\overline{\Delta \omega_0^2})_{\phi.c}$  – часть второго момента, неусредненного из-за действия физической сетки, которую мы полагаем равной величине  $q\overline{\Delta \omega_0^2}$  исходного образца.

На рис. 2, б приведены полученные таким образом величины  $(q\overline{\Delta \omega_0^2})_{x.c}$ . Отсутствие температурной зависимости этих величин свидетельствует о правильности наших допущений. Воспользовавшись формулой (2), из средних значений величин  $(q\overline{\Delta \omega_0^2})_{x.c}$  вычислим количество свободносочлененных жестких сегментов, находящихся между спшивками  $Z$ . Так как  $Z$  обратно пропорциональна концентрации спшивок, которые в свою очередь пропорциональны концентрации спивающего агента  $n_1$ , то зависимость  $Z$  от  $n_1$  должна быть линейной, что и выполняется (рис. 4). Так как  $Z=1/ns$ , где  $s$  – число мономерных звеньев в жестком сегменте,  $n$  – концентрация спшивок, приходящихся на одно мономерное звено, то,

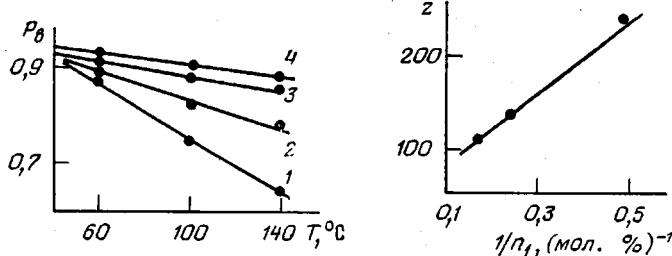


Рис. 3

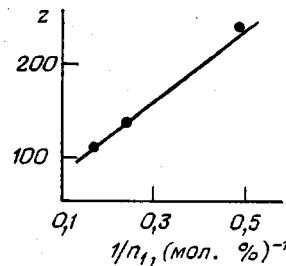
Рис. 3. Температурные зависимости величины  $P_\theta$ 

Рис. 4

Рис. 4. Зависимость числа свободносочлененных жестких сегментов  $Z$ , находящихся между узлами химической сетки, от величины обратной концентрации спивающего агента  $1/n_1$ 

зная величину  $s$ , из  $Z$  легко вычислить концентрацию  $c$ . Для образца 3 при допущении, что  $s=6$ , вычисленная из  $Z$  концентрация  $c=0,2 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>, что согласуется с величиной, полученной методом [8].

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
25 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Cohen-Addad, Phys. Rev. Letters, 33, 940, 1974.
2. H. Benoit, M. Rabi, Chem. Phys. Letters, 21, 466, 1973.
3. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Докл. АН СССР, 224, 891, 1975.
4. J. P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys., 60, 2440, 1974.
5. Ю. Я. Готлиб, М. И. Лишанский, В. А. Шевелев, И. С. Лишанский, И. В. Беланина, Высокомолек. соед., A18, 2229, 1976.
6. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Т. Н. Казанович, Высокомолек. соед., A20, 919, 1978.
7. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Ашиев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкости, вып. 5, Казань, 1974, стр. 73.
8. E. Cluff, E. Gladding, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
9. Ю. Я. Готлиб, Н. Н. Кузнецова, М. И. Лишанский, К. П. Папукова, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., B16, 796, 1974.

УДК 541.64:539.199

#### ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССТОЯНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ДЛИНЫ

*Халатур П. Г., Папулов Ю. Г.*

В результате случайных поворотов звеньев полимерная цепь непрерывно флюктуирует, принимая различные конформации. Каждая конформация может быть охарактеризована мгновенным вектором  $\mathbf{r}$ , соединяющим звенья  $m$  и  $n$  цепи. В отсутствие эффектов исключенного объема при  $|m-n| \rightarrow \infty$  распределение  $\mathbf{r}$  является гауссовым [1–3]

$$\rho_{mn}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{3}{2\pi\alpha^{(2)}} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{3r^2}{2\alpha^{(2)}} \right] \quad (1)$$

Здесь  $\alpha^{(2)}$  — средний квадрат длины вектора  $\mathbf{r}$ , усредненный по всем конформациям цепи. Для характеристики отклонения  $\rho_{mn}(\mathbf{r})$  конечных цепей от гауссовой функции (1) в работах [4–8] были предложены различные разложения функции распределения  $\rho_{mn}(\mathbf{r})$  в ряды по четным степеням